

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2 5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS UNIS D AMERIQUE

Designated Office

Date of mailing (day, month, year) 04 April 2001 (04.04.01)	
International application No. PCT EP00 06564	Applicant's or agent's file reference 0050 50535
International filing date (day, month, year) 11 July 2000 (11.07.00)	Priority date (day, month, year) 28 July 1999 (28.07.99)
Applicant ANGEL, Maximilian et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 08 January 2001 (08.01.01)

☐ in a notice effect (a later election) filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was:

☐ was not

3. The designated Office is hereby notified that the applicant has elected to proceed with the application in the designated Office.

The first part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States. It is argued that the study of the history of the United States is essential for a full understanding of the country and its people. The second part of the paper discusses the importance of the study of the history of the world. It is argued that the study of the history of the world is essential for a full understanding of the world and its people. The third part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States and the world. It is argued that the study of the history of the United States and the world is essential for a full understanding of the United States and the world.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

Patents, Marken und Lizenzen

16. SEP. 2000

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 31 August 2000 (31.08.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/50535	
International application No. PCT/EP00/06564 ✓	International filing date (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00) ✓
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 28 July 1999 (28.07.99) ✓
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
28 July 1999 (28.07.99) ✓	199 35 063.9 ✓	DE	23 Augu 2000 (23.08.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Ingrid Aulich

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 328.83.88

Form PCT/IB/304 (July 1998)

003501627

MST



PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/09271
PCT/EP00/06564

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Patents, Marken u. Lizenzen

19. JUL. 2001

Date of mailing (day/month/year)

08 February 2001 (08.02.01)

Applicant's or agent's file reference

0050/50535

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/EP00/06564 ✓

International filing date (day/month/year)

11 July 2000 (11.07.00) ✓

Priority date (day/month/year)

28 July 1999 (28.07.99) ✓

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

~~AU~~, KP, KR, US ✓

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AG, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on

08 February 2001 (08.02.01) under No. WO 01/09271

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/09271 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **C10L 3/00**,
E21B 37/06

36, D-67227 Frankenthal (DE); **SANNER, Axel** [DE/DE];
Lorscher Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06564

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2000 (11.07.2000)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 35 063,9 28. Juli 1999 (28.07.1999) DE

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:
Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): ANGEL, Maximilian** [DE/DE]; Bayernstrasse 12, D-67105 Schifferstadt (DE).
NEUBECKER, Karin [DE/DE]; Flomersheimer Strasse

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/09271 A1

(54) **Bezeichnung:** PEROPOLYMERISATE ALS GASHYDRATINHIBITOREN

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of grafted polymers as gas hydrate inhibitors.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft die Verwendung von Graftpolymerisaten als Gashydrathemmer.



PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : E21B 37/06, C10L 3/00	A1	(11) International Publication Number: WO 96/29501 (43) International Publication Date: 26 September 1996 (26.09.96)
(21) International Application Number: PCT/GB96/00591 (22) International Filing Date: 14 March 1996 (14.03.96) (30) Priority Data: 9505864.0 23 March 1995 (23.03.95) GB (71) Applicant (for all designated States except US): BP EXPLO- RATION OPERATING COMPANY LIMITED [GB/GB]; Britannic House, 1 Finsbury Circus, London EC2M 7BA (GB). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): DUNCUM, Simon, Neil [GB/GB]; 6 Cressida Chase, Warfield, Bracknell, Berkshire RG42 3UD (GB). EDWARDS, Antony, Roland [GB/GB]; 9 The Grove, St. Margarets Road, Twickenham, Middlesex TW11 1RB (GB). JAMES, Keith [GB/GB]; 69 Rectory Lane, Woodmansterne, Banstead, Surrey SM7 3PE (GB). OSBORNE, Christopher, George [GB/GB]; 66 Mickle Hill, Little Sandhurst, Camberley, Surrey GU17 8QU (GB). (74) Agent: WILSON, Michael, John; BP International Limited, Group Patents & Agreements, Chertsey Road, Sunbury-on- Thames, Middlesex TW16 7LN (GB).	(81) Designated States: AU, CA, NO, NZ, US, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report.</i>	

(54) Title: HYDRATE INHIBITION**(57) Abstract**

A hydrate inhibitor comprising a blend of an additive (i) and at least one of an additive (ii) and an additive (iii) wherein additive (i) is a polymer of an ethylenically unsaturated N-heterocyclic carbonyl compound, with 6-8 ring atoms in the heterocyclic ring, additive (ii) is a corrosion inhibitor and additive (iii) is a salt of formula (I): $[R^1(R^2)XR^3]^+Y^-$ 1/v, I wherein each of R^1 , R^2 and R^3 is bonded directly to X, each of R^1 and R^2 , which may be the same or different is an alkyl group of at least 4 carbons, X is S, NR^4 or PR^4 , wherein each of R^3 and R^4 which may be the same or different represents hydrogen or an organic group, with the proviso that at least one of R^3 and R^4 is an organic group of at least 4 carbons, especially at least 5 carbons, and Y is an anion of valency v, wherein v is an integer of 1-4.

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AM	Armenia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
AU	Australia	GN	Guinea	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BE	Belgium	HU	Hungary	NO	Norway
BF	Burkina Faso	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	IT	Italy	PL	Poland
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Romania
BY	Belarus	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapore
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LT	Lithuania	SZ	Swaziland
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
CZ	Czech Republic	LV	Latvia	TG	Togo
DE	Germany	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DK	Denmark	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
EE	Estonia	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	UG	Uganda
FI	Finland	MN	Mongolia	US	United States of America
FR	France	MR	Mauritania	UZ	Uzbekistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

HYDRATE INHIBITION

The present invention relates to hydrate inhibitors and a method for inhibiting the formation of hydrates in particular to a method for inhibiting the formation of hydrates in the petroleum and natural gas industries

5 Hydrates are formed of two components, water and certain gas molecules, e.g. alkanes of 1-4 carbons, especially methane and ethane, such as those found in natural gas. These 'gas' hydrates will form under certain conditions, i.e. when the water is in the presence of the gas and when the conditions of high pressure and low temperature reach respective threshold values. The gas may be in the free state or dissolved in a liquid state, for example, as a liquid hydrocarbon

10 The formation of such hydrates can cause problems in the petroleum oil and natural gas industries

Hydrate formation in the field may cause blocked pipelines, valves and other process equipment

15 The problem is particularly of concern as natural gas and gas condensate resources are discovered where operating conditions surpass these threshold values, i.e. in deep cold water and on-shore in colder climates

Hydrates can also form in association with the underground hydrocarbon reservoir thus impeding production by blockage of reservoir pores

20 The problem of hydrate formation is however commonest during gas transportation and processing, the solid hydrate precipitating from moist gas mixtures. This is particularly true with natural gas which when extracted from the well is normally saturated with water. Often in such a case, in a cold climate

pressure drops the hydrate will precipitate from the gas

25 Hydrate formation may also occur during natural gas cryogenic liquefaction

and separation

A typical situation where hydrate formation can occur is in off shore operations where produced fluids are transported in a long vertical pipeline, for example, a riser system. Such produced fluids normally include light gases known to form hydrates and water. In such a situation a temperature of 4-5°C and a pressure of 150 psi would be sufficient for hydrate formation.

Several methods are known to prevent hydrate formation and subsequent problems in pipelines, valves and other processing equipment.

Physical methods have been used, e.g. increasing gas temperature in the pipeline, drying the gas before introduction into the pipeline, or lowering the gas pressure in the system. However, these techniques are either expensive or are undesirable because of loss of efficiency and production.

Chemical procedures have also been used. Electrolytes, for example, ammonia, aqueous sodium chloride, brines and aqueous sugar solutions may be added to the system.

Alternatively, the addition of methanol or other polar organic substances, for example, ethylene glycol or other glycols may be used. Methanol injection has been widely used to inhibit hydrate formation. However, it is only effective if a sufficiently high concentration is present since at low concentrations there is the problem of facilitation of hydrate formation. Also for methanol to be used economically under cold environmental conditions there must be early separation and expulsion of free water from the well in order to minimise methanol losses in the water phase.

We have now found certain additives which may be used as effective hydrate inhibitors at low concentrations.

The present invention provides a blend comprising Additive (i) which is a polymer of (a) an ethylenically unsaturated N-heterocyclic carbonyl compound, with 6-8 ring atoms in the heterocyclic ring and optionally (b) a different ethylenically unsaturated N-heterocyclic carbonyl compound with 5-7 ring atoms in the heteroring, the numbers of heteroring atoms in (a) and (b) differing by at least one, and at least 1 of Additives (ii) a corrosion inhibitor and (iii) a salt which is of formula $[R^1(R^2)XR^3]^+Y^-$ 1.v. 1 wherein each of R^1 , R^2 and R^3 is bonded directly to X, each of R^1 and R^2 , which may be the same or different is an alkyl group of at least 4 carbons, X is S, NR^4 or PR^4 , wherein each of R^3 and R^4 which may be the same or different represents hydrogen or an organic group, with the proviso that at least one of R^3 and R^4 is an organic group of at least 4 carbons, especially at least 5 carbons,

and Y is an anion of valency v, wherein v is an integer of 1-4 e.g. 1 or 2

The present invention also provides a method of inhibiting or retarding hydrate formation and/or growth, which method comprises adding a blend of the invention in amount effective to inhibit or retard hydrate formation to a medium
5 susceptible to hydrate formation.

The Additive (i) is a Polymer of (a) and optionally (b), each being ethylenically unsaturated N-heterocyclic carbonyl compounds. The weight proportions of structural units from (a) to (b) may be 100:0 or 100-40 0-60, such as 100-60:0-40 or preferably 100-85 0-15, preferred proportions are 100:0, 50:50 and
10 75:25. The Polymer has a hydrocarbon chain with pendant N-heterocyclic carbonyl groups, with the bonding to the chain preferably via the heteroring -N- atom

The polymer may be made by polymerisation of (a) or simple copolymerisation of (a) and (b) or may be a graft copolymer, e.g. from grafting (b) onto homopolymeric (a). Each N-heterocyclic carbonyl compound may contain 1 or
15 more than 1 e.g. 2 or 3 heterocyclic rings, but each case it contains at least 1 ring containing the specified number of ring atoms. That N heterocyclic ring may contain 1-3 ring N atoms but especially 1 ring N atom and 0-2 other ring hetero atoms e.g. O or S, but especially no extra ring hetero atom. The ring or rings may be saturated or ethylenically unsaturated. The carbonyl group may be in any position in the N
20 heteroring, but is especially alpha to the N hetero atom, so the N-heterocyclic rings are preferably derived from lactams, such as those derived from butyric, pentenoic, pentanoic or hexanoic acid lactams (or 2-pyrrolidone, 2-pyridone, 2-piperidone or omega caprolactam). The polymer may have structural units from N-vinyl omega caprolactam (and be a homopolymer) or may also have structural units from N-vinyl
25 pyrrolidone

The polymer preferably consists essentially of structural units derived from (a) e.g. homopoly caprolactam or consists essentially of structural units from (a) and only ethylenically unsaturated N-heterocyclic compounds especially (b), structural units from polar ethylenically unsaturated non cyclic compounds (especially from esters of
30 an alcohol containing more than 1 polar group and an unsaturated acid) and/or ethylenically unsaturated carbocyclic carbonyl compounds are preferably substantially absent.

35 0-5%, such as up to 10% by weight. Its molecular weight is usually 5,000 to

1,000,000 e.g. 10,000 to 1,000,000 such as 1,000 to 50,000 or 50,000-500,000 and preferably has a K value of 10-150 especially 15-50, wherein the K value is obtained from the relative viscosity in aqueous solution via the FIKENTSCHER'S Formula, from which the average molecular weight is calculated as described in USP2,811,499.

5 The polymers may be as described in WO 94/12761, the disclosure of which is herein incorporated by reference.

The blend of the invention also comprises at least one of Additive (ii) the Corrosion Inhibitor and (iii) the salt of formula I. The blends may comprise both (ii) and (iii), or may comprise (ii) in the substantial absence of (ii) or (iii) in the absence of
10 more than 2% of (ii) (based on the combined weight of Additives (i) and (iii)), preferably in the substantial absence of (ii).

The Additive (ii) is a corrosion inhibitor e.g. for steel and usually one suitable for use in anaerobic environments. It may be a film former, capable of being deposited as a film on a metal e.g. a steel surface such as a pipeline wall. It preferably
15 has surfactant activity and especially surface wetting activity.

It is especially a nitrogenous compound with 1 or 2 nitrogen atoms. The corrosion inhibitor may be a primary, secondary or tertiary amine, or a quaternary ammonium salt, usually in all cases with at least one hydrophobic group, usually a benzene ring or a long chain alkyl group e.g. of 8-24 carbons. It may be a quaternary
20 ammonium salt, a long chain aliphatic hydrocarbyl N-heterocyclic compound or a long chain amine. The quaternary salt may be an (optionally alkyl substituted) benzyl trialkyl ammonium halide, in particular when at least 1 and especially 1 or 2 alkyl groups is of 1-20, in particular 8-20 carbons such as cetyl and the other alkyl groups are of 1-6 carbons such as methyl or ethyl, examples are benzyl alkyl dimethyl
25 ammonium chloride and Benzalkonium chlorides e.g. mixtures of benzyl alkyl dimethyl ammonium chlorides especially wherein each alkyl has 8-20 carbons, in particular 8-18 or 12-18 carbons.

Other quaternary ammonium salts may be of formula $[R^5R^6NR^7R^8]^+Z^- 1/w$, wherein Z is an anion e.g. a halide or sulphate and w is an integer of 1-4 e.g. 1 or 2, R^5
30 is an alkyl or alkenyl group of at least 8 carbons, R^6 is an alkyl or alkenyl group, each of at least 2 carbons or a N-heterocyclic group, and R^7 and R^8 , which may be the same or different represents an alkyl group, with the proviso that at least one of R^6 - R^8 has less than 4 carbon atoms. R^5 may be of 8-24 carbons, such as 10-18 carbons, especially, dodecyl, lauryl, cetyl, palmityl, stearyl or oleyl, while R^6 may be selected
35 from the same groups as R^5 , or may be ethyl, propyl, isopropyl, butyl or hexyl. R^7

and R^8 may be selected from the same groups as R^6 but preferably represent methyl groups. Examples of these quaternary salts are cetyl trimethyl ammonium, dodecyl trimethylammonium and lauryl trimethylammonium halides, eg chlorides or bromides

Other quaternary salt corrosion inhibitors are of formula $[R^9NR^{10}R^{11}]^+Z^-$ 5
1/w where Z is a anion eg as defined above and w is an integer of 1-4 e.g. 1 or 2, R^9N or R^9NR^{10} forms a quaternizable N heterocyclic ring, and R^{11} represents an alkyl or alkenyl group each of at least 8 carbons eg as described for R^5 . The R^9N group may be N- heterocyclic group with 1 or 2 ring N atoms, especially with 1 or 2 heterocyclic rings, eg of 5 or particularly 6 ring atoms, examples of the rings are 10 saturated ones eg piperidine. The group R^9NR^{10} may also be such an N heterocyclic group but with the R^9 and R^{10} groups combined with the N atom to which they are bonded to form an unsaturated ring or fused N bridged ring system such as a pyridine ring. R^{10} if present may otherwise be an alkyl or alkenyl group eg as described for R^8 . Examples of these quaternaries are cetyl pyridinium halides, 15 such as the chloride.

The corrosion inhibitor may also be a long chain aliphatic hydrocarbyl N-heterocyclic compound, which is not quaternised. The aliphatic hydrocarbyl group in the heterocyclic compound usually has 8-24 carbons in the hydrocarbyl group, preferably a linear saturated or mono or diethylenically unsaturated hydrocarbyl 20 group, cetyl-, stearyl and especially oleyl- groups are preferred. The N-heterocyclic compound usually has 1-3 ring N atoms, especially 1 or 2 which usually has 5-7 ring atoms in each of 1 or 2 rings; imidazole and imidazoline rings are preferred. The heterocyclic compound may have the aliphatic hydrocarbyl group on an N or preferably C atom in the ring, the ring may also have an amino-alkyl (e.g. 2-amino 25 ethyl) or hydroxyalkyl (e.g. 2-hydroxyethyl) substituent, especially on an N atom. N-2-aminoethyl-2-oleyl-imidazoline is preferred. The long chain amine usually contains 8-24 carbons and preferably is an aliphatic primary amine, which is especially saturated or mono ethylenically unsaturated, an example is dodecylamine. Mixtures of any of the above corrosion inhibitors with each other may be used, eg a quaternary 30 ammonium salt and a long chain aliphatic hydrocarbyl-N-heterocyclic compound (where each is preferably as described above), or mixtures with a tertiary aliphatic amine

35 esters are anionic surfactants, which are salts of alkali metals eg sodium or a

quaternary ammonium eg. tetra methyl ammonium or tetrabutyl ammonium salts of acid phosphate esters, eg. with 1 or 2 organic groups and 2 or 1 hydrogen atoms; examples of the organic groups are alkyl or alkenyl groups as described for R^5 above. Examples of such phosphate ester salts are mono and dioctyl acid phosphate salts and mixtures thereof. A preferred blend comprises a long chain alkylamine and a phosphate ester salt eg. as sold as NAL 1272 by Nalco. Other corrosion inhibitors include blends of a phosphate ester salt and an inorganic salt, usually with water and a glycol ether e.g. butyl diglycol ether such as is sold by BP Chemicals under Trade Mark C795.

- 10 Additive (iii) is a salt of formula I, $[R^1R^2XR^3]^+Y^-$ in which each of R^1 and R^2 is an alkyl group of at least 4 carbons, which may be a linear alkyl or branched alkyl group, eg. a secondary or tertiary alkyl group or especially an isoalkyl group. Each of R^1 and R^2 may be an alkyl group of 4-24 carbons, preferably 4-10 and especially 4-6 carbons, such as n-butyl, isobutyl, secbutyl, tertiary butyl, n-pentyl, sec-pentyl, isopentyl or tertiary pentyl group, or hexyl group. R^3 and R^4 (if present as is preferred) are each hydrogen or an organic group eg. of 1-24 carbons such as an alkyl or alkenyl group each preferably of 8-20 carbons, eg. as is described for R^5 above, however at least one of R^3 and R^4 contains at least 4 carbons eg. at least 5 carbons, especially in a group with a linear chain containing such numbers of carbon atoms.
- 20 R^3 may preferably be an alkyl group of 10-16 carbons, especially a mixture of 2 or more such alkyl groups. R^4 may be hydrogen but is preferably alkyl of 1-10 carbons, eg. methyl or ethyl but especially of 4-6 carbon atoms, such as is described for R^1 or R^2 . Y is an anion eg. selected from those described for X or Z above. Preferred salts are tetra n-butyl, tetra n-pentyl, tetra-iso-pentyl ammonium (and phosphonium) halides eg. chlorides or especially bromides, and C_{10-16} alkyl tri n-butyl ammonium (and phosphonium) halides, especially chlorides or bromides. Tri n-butyl, n-pentyl or isopentyl sulphonium halides eg. chlorides or bromides may be used.

- The Additives (i) and (ii) may be used in weight ratios of 25:0.5-20 e.g. 25:0.75-15 especially 25:1.5-15, 25:3-12 or 25:3-7, while the weight ratio of
- 30 Additives (i) and (iii) may be 25:3-50 e.g. 25:15-40. When Additives (i), (ii) and (iii) are present, the relative weight ratios may be 25:0.5-20:3-50, such as 25:1.5-15:15-40. The Additives may be used in amounts to provide 1000-4000ppm Additive (i), 50-2000 e.g. 150-2000ppm and especially 300-700 Additive (ii) and 400-4000ppm Additive (iii) (based on the total weight of water present in the medium), preferably
- 35 with total amounts of Additives ((i) and (ii)/(iii) as present) of 1500-8000 e.g. 4000-

7000ppm (on the same basis).

The Additives (ii) and (iii) may themselves be present in weight ratios of 1-99:99:1 such as 10-90:90:10, but especially with a weight excess of Additive (iii) such as with a ratio of (ii) to (iii) of 10-45:90-55.

- 5 The Additives (ii) and (iii) for use as hydrate inhibitors are preferably water soluble, e.g. to at least 10 g/l in water at 20°C. They may be used undiluted, but preferably are in solution such as aqueous solution, for example, as a solution in brine, or preferably an alcohol, for example, a water miscible one such as methanol or ethanol. Preferably are used Additives (ii) and (iii), an aqueous solution of which has
10 a pH 1.5-12, e.g. 4-9, either naturally or after adjustment of the pH. Additives (ii) and/or (iii) may be used in alcoholic solution.

- Each Additive is suitably injected at concentrations in the range 10 to 20,000 ppm, e.g. 30 to 10,000 ppm, especially 50-1200 ppm based on the total water volume in the medium, in which hydrate formation is to be inhibited, in particular at
15 concentrations in the range 200-1500 ppm for Additive (ii) and 500-5000 ppm for Additive (iii). The amount of methanol, ethanol, or mono, di or tri ethylene glycol added relative to the total water volume in the medium is usually less than 10%, e.g. less than 5% or 2%, but especially less than 10,000 ppm, eg 1000 - 8000 ppm.

- 20 The inhibitors may be injected at normal ambient conditions of temperature and pressure.

- There may also be present with the Additive (i) at least one Additive (ix) which is at least one water soluble polymer of a polar ethylenically unsaturated compound and/or at least one Additive (x) which is a hydrophilic colloid. Additive (ix) being different from Additive (i). The Additive (ix) is usually water soluble to at
25 least 10 g/l at 20°C and advantageously has a molecular weight of 1000-1,500,000, e.g. 5000-1,000,000, preferably 200,000-1,000,000 and especially 400,000-900,000. The ethylenically unsaturated compound is preferably a vinyl or methyl vinyl group, and the polar group may be an alcohol, carboxylic acid, sulphonic acid or N-heterocyclic group, especially pyrrolidone. Preferred polar compounds are thus vinyl
30 sulphonic acid, acrylic and methacrylic acids and N-vinyl pyrrolidone and "vinyl alcohol". The polymers may be copolymers, but are preferably homopolymers of these polar compounds, especially polyvinyl alcohol (e.g. hydrolysed polyvinyl

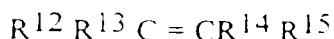
- 35 of the total of Additives (ii) and (iii).

- The hydrophilic colloid (x) is an organic solid which is soluble in boiling water, e.g. to at least 10 g/l or dispersible in boiling water and may be soluble (at least 10 g/l) or dispersible in water at 20°C. It usually absorbs water strongly, e.g. to at least three times such as 3-15 times its weight of water at 20°C, and swells in water.
- 5 It can form a colloidal solution or dispersion in water and may have an average molecular weight of at least 10,000, e.g. 100,000-10,000,000. It may be a polysaccharide, e.g. with at least 4 carbohydrate units, especially one with at least some galactose units, e.g. 20-60% of such units, and may contain carboxylic acid residues, so that an aqueous solution or dispersion thereof can have an acidic
- 10 reaction. The polysaccharide may be a natural gum, e.g. guar, agar, arabic, locust bean, karaya, carob or tragacanth gum, or a cellulosic material, such as starch, which may be unmodified or modified as an alkyl ether, e.g. methyl or ethyl cellulose or hydroxyalkyl ether, e.g. hydroxyethyl cellulose or carboxy alkylated starch, e.g. carboxy methyl cellulose (CMC). The polysaccharide may also be a synthetic, e.g.
- 15 biosynthetic gum, the result of a microbiological process, e.g. fermentation, xanthan gum, which can be made by fermentation of dextrose with Xanthomonas campestris cultures, which is preferred, especially water soluble versions of xanthan gum. The colloid may also be proteinaceous, in particular gelatin or carrageenan (a seaweed extract), e.g. x-carrageenan. The colloid may also be a polyuronic acid or salt
- 20 thereof, e.g. sodium or ammonium salt or ester thereof, such as a hydroxy alkyl ester (e.g. of propylene glycol), especially with beta-D-mannuronic acid residues, alginic acid and especially sodium alginate is preferred. The amount of Additive (x) may be 10 - 1000%, eg 50 - 300% or 90 - 250% by weight based on the total weight of Additives (i) and (ii).
- 25 There may be present the Polymer as Additive (xii) with an aliphatic (N-heterocyclic carbonyl) polymer with a hydrocarbon backbone. It is water soluble or water dispersible, eg to an extent of at least 0.01% by weight in water such as at least 0.05% but especially at least 0.5%, such as up to 10% by weight. Its molecular weight is usually 5000 to 1000000 eg 10000 to 1000000 such as 1000 to 50000 and
- 30 preferably has a K value of 10 - 150 especially 15 - 50, wherein the K value is obtained from the relative viscosity in aqueous solution via the FIKENTSCHER'S Formula, from which the average molecular weight is calculated as described in USP 2,811,499. The Polymer has a hydrocarbon chain with pendant N-heterocyclic carbonyl groups, with the bonding to the chain via the heteroring -N- atom and the N-
- 35 heterocyclic carbonyl groups as described further above. The aliphatic group or

groups in the polymer may be part of the hydrocarbon chain, or bonded to it or to the N-heterocyclic carbonyl ring; the aliphatic group may be linear or branched and maybe alkyl eg of 1 - 40 eg 2 - 25 carbons or alkenyl eg of 2 - 20 carbons, especially methyl, ethyl, butyl or octyl, tetradecyl, hexadecyl, octadecyl, eicosyl, tricosyl or ethylene, butylene or octylene. The molar ratio of aliphatic group to heterocyclic carbonyl group in the Polymer is usually 1:99 to 20:80 eg 5:15:95-85.

The Polymer may be a copolymer having repeat units derived from at least one monomer which is an optionally alkyl substituted vinyl N-heterocyclic carbonyl compound) and at least one monomer which is an olefin; this copolymer may be simple copolymer formed by copolymerization of the monomers or a graft copolymer formed by grafting the olefin onto a polymer of the N-heterocyclic monomer. The Polymer may also be an alkylated derivative of a polymer of an optionally alkyl substituted (vinyl N-heterocyclic compound) especially a homopolymer of such a compound.

The optionally alkyl substituted vinyl N-heterocyclic carbonyl compound may be of general formula



wherein each of R^{13} , R^{14} and R^{15} , which may be the same or different, represents a hydrogen atom or an alkyl group eg of 1 - 20 carbons, such as methyl, ethyl, butyl, hexyl, decyl or hexadecyl, and R^{12} represents an N-heterocyclic carbonyl group with the free valency on the N atom, preferably the N heterocyclic carbonyl group is as described above. The N-heterocyclic ring may contain 1-3 ring N atoms but especially 1 ring N atom and 0 - 2 other ring hetero atoms eg O or S, but especially no ring hetero atom; the ring may contain in total 1 or 2 rings, which may be saturated or ethylenically unsaturated such as a pyrrolidine, piperidine, quinoline or pyridine ring. Preferably R^{13} , R^{14} and R^{15} are hydrogen and R^{12} represents an N-(pyrrolidone), N-(2-pyrid-2-one) or N-(piperid-2-one) group.

The olefin is usually of 2 - 32 eg 4 - 18 carbon atoms and is generally a hydrocarbon. It is preferably an alkene, especially a linear alkene and has in particular a terminal olefin group. It is preferably a vinyl olefin eg of formula $CH_2=CH-R^{16}$, where R^{16} is hydrogen or alkyl of 1 - 40 carbons, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl or decyl, tetradecyl, octadecyl or octacosyl (so the olefin is tricosene). The

The Polymer may be made by free radical copolymerizing the N-heterocyclic

carbonyl compound eg N-vinyl pyrrolidone with the olefin eg butylene in solution in the presence of a peroxide catalyst. The Polymer may also be made by free radical grafting of the olefin onto a polymer of the N-heterocyclic carbonyl compound eg poly vinyl pyrrolidone (PVP) with K value as described above. The

5 copolymerizations may incorporate structural units from the olefin into the hydrocarbon polymer chain and/or insert such units into the N-heterocyclic rings.

The Polymer may also be made by direct alkylation of the polymer of the N-heterocyclic carbonyl compound eg PVP with an alkylating agent eg an alkyl halide such as butyl bromide or octyl bromide, optionally in the presence of a base, such as

10 triethyl amine.

Finally the Polymer may be a homo or copolymer of an alkyl substituted N-(alkenyl) heterocyclic compound in which the alkyl substituent may be in the N-heteroring and/or present in the alkenyl side chain, the alkyl substituent may be as is preferred for the aliphatic group on the Polymer described above. The Polymer may

15 have structural units from an N-vinyl-alkyl ring substituted heterocyclic carbonyl compound, such as N-vinyl-3-methyl pyrrolid-2-one and/or from an N-butenyl-heterocycle carbonyl compound, such as N-butenyl-pyrrolid-2-one. Such Polymers may be made by polymerization in solution in the presence of a free radical catalyst, in an analogous way to polyvinyl pyrrolidine

Thus the preferred Polymers are aliphatic (N-heterocyclic carbonyl) polymers with units derived from N-vinyl pyrrolid-2-one and butylene (sold as Antaron P 904), octylene, dodecylene, hexadecylene (sold as Antaron V216), eicosylene and tricosylene, the Antaron products are sold by International Speciality Products of Wayne, N.J., USA. Polymer xii may be as described in WO 93/25798 the disclosure

20 of which is herein incorporated by reference

The Polymer may also be as Additive (xiii) a copolymer of (a) at least 1 ethylenically unsaturated N- heterocyclic ring compounds especially with at least one of (b) a different ethylenically unsaturated N-heterocyclic ring compound, (c) an ethylenically unsaturated carbocyclic carbonyl compound, and (d) a polar

30 ethylenically unsaturated compound, different from said N-heterocyclic compounds, said copolymer being different from Additive (i). Polymer Additive xiii preferably consists essentially of structural units derived from at least 2 of said (a)-(d) compounds, in particular (a), (b) and (d). Polymers (xiii) from heteroring ring compounds with different size rings e.g. with differences of 1-3 in the numbers of ring

35 atoms are preferred, especially ones with 5 and 7 membered heterorings. Examples

of the ethylenically unsaturated N-heterocyclic ring compounds are ones described above in relation to Polymers (i) and (ix) especially N-vinyl-pyrrolidone and N-vinyl omega caprolactam. The carbocyclic compound may be one with 4-8 eg 6 or 7 ring atoms with the carbonyl group in the ring preferably adjacent to a carbon atom carrying the ethylenically unsaturated group which is preferably an alkenyl group of 2-6 carbon atoms especially with a terminal $\text{CH}_2=\text{CH}$ -group. The carbocyclic compounds are cyclic ketones with an unsaturated side chain. Examples of the carbocyclic compound are 2-vinyl- cyclohexanone and 2-vinyl-cycloheptanone. The polar ethylenically unsaturated compound may be an ester of an alcohol containing more than 1 polar group and an unsaturated acid. The alcohol usually contains a hydroxyl group and at least one other hydroxyl group or aminogroup, which may be a primary secondary or especially tertiary amino group in particular in a non cyclic arrangement, thus the alcohol may be a diol or an amino alcohol, especially an aliphatic one, such as a dialkylaminoalkanol, with 1-4 carbons in each alkyl and 2-4 carbons in the alkanol. 2-Dimethylamino ethanol is preferred. The unsaturated acid is usually an aliphatic alkenoic acid with 3-10 carbons such as acrylic or methacrylic or crotonic acid. This unsaturated ester is especially a (meth) acrylate ester of a dialkylamino alkanol in particular dimethylaminoethyl acrylate or methacrylate. Polymer Additive xiii may be as described in WO94/12761, the disclosure of which is herein incorporated by reference.

The Polymer xiii may contain structural units in molar % derived from 10-90% of the N-heterocyclic compound, 10-90% of the carbocyclic compound and 10-90% of the polar ethylenically unsaturated compound. A preferred compound is a copolymer of N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl-omega caprolactam and dimethylamino ethyl methacrylate, such as is sold as Antaron VC713 by International Speciality Products of Wayne, NJ.

The amount of said Polymer (xiii) is usually 10-1000% such as 50-300% or 90-250% based on the weight of the total of Additives (i) and (ii). Mixtures of the aliphatic (N-heterocyclic carbonyl) polymer (xii) and the copolymer (xiii) may be used especially in weight ratios of 10-90 90-10 in particular a majority of (xiii) eg in weight ratio of (xii) to (xiii) of 10-40 90-60.

Preferably at least one and preferably all of Additives ix, xii and xiii, and

especially when the Additive (ii) or (iii) has foaming activity, eg when either contains

at least one alkyl group of at least 8 carbon atoms. Examples of suitable anti-foaming agents are silicon containing compounds especially organosilicon oxygen or nitrogen compounds, such as polysiloxanes, including cyclic polysiloxanes, silicon polyethers, polysilazanes and fluorosiloxanes. Alkylpolysiloxanes are preferred especially

5 dimethyl polysiloxanes such as 3556 from Th. Goldschmidt KG and AF 1520 from Dow Corning. The silicon anti-foaming agents are usually used as water dispersible emulsions. Silicon free anti-foaming agents, such as suds depressants used in detergents, may also be used. The amount of the anti-foaming agent is usually 10-70ppm e.g. about 40ppm (based on the total water present), or 0.1-5% e.g. 0.5-3%
10 (based on the total weight of Additives (ii) and (iii)).

Formulations comprising Additive (i), (ii) and/or (iii) and optionally at least one of Additive (ix), (x), (xii) and (xiii) may be used in total amount of 50-10,000 ppm especially 150-2000 ppm, or 2000-8000 such as 4000-6000 ppm relative to the total water in the medium in which hydrates may form (including any water added in
15 the formulation).

The Formulation may also contain another hydrate inhibitor and/or a water dispersant or surfactant, in particular an anionic one such as sodium dodecyl sulphate or stearic acid and in amount of 1-10% of the Formulation weight and/or a biocide, e.g. formaldehyde, e.g. in amount of 10-10,000 ppm and/or a metal
20 complexant such as citric acid (e.g. in amount of 10-10,000 ppm) all amounts being in relation to the total weight of the Formulation.

The Formulations may be used to retard or inhibit hydrate formation and may also reduce the rate of crystal growth of gas hydrates.

The inhibitor Formulations of the present invention are suitable for use in
25 media containing water and gas, in particular in the petroleum, natural gas and gas industries. The gas may be a hydrocarbon normally gaseous at 25°C and 100 KPa pressure, such as an alkane of 1-4 carbon atoms eg methane, ethane, propane n or isobutane, or an alkane of 2-4 carbon atoms eg ethylene, propylene, n- or isobutene, the gas preferably comprises by weight (or especially by moles) at least 80% and
30 especially at least 90% of methane with 0.1 - 10% eg 1-5% C₂ hydrocarbon and/or 0.01 - 10% eg 0.05 - 5% C₃ hydrocarbon. A natural gas, which may or may not have been purified or processed is preferred. The gas may also contain nitrogen eg in amount of 0.01-3% by weight and/or carbon dioxide eg in amount of 0.1 - 5% such as 0.5 - 2% by weight. The formulations of the invention are particularly suitable for
35 treating wet gases, whose composition (on a dry basis) comprises (by moles) 80-90%

methane, 3-8% ethane, 1-5% propane and 0.5-3% C₄ and C₅ hydrocarbons, as well as 1-5% carbon dioxide and 0.1-1.5% nitrogen, these gases being particularly prone to producing gas hydrates. The Additive (i) and (ii)/(iii) can be more effective than poly vinyl pyrrolidone in the inhibition of gas hydrate formation, especially when the gas comprises carbon dioxide.

In particular, they may be suitable for use during the transportation of fluids comprising gas and water eg from oil or gas wells. They may also be suitable for use in oil based drilling muds to inhibit hydrate formation during drilling operations.

In another aspect therefore the invention provides an oil based drilling mud, which comprises as hydrate inhibitor at least one blend or Formulation of the invention.

When used during the transportation of fluids, eg gases with water and optionally oil eg condensate in conduits such as pipelines the inhibitors may be injected continuously or batchwise into the conduit upstream of conditions wherein hydrate formation may occur. Conditions under which gas hydrates may form are usually at greater than -5°C eg greater than 0°C such as 0 to 15°C eg 1 - 10°C and pressures eg of 0.1 - 30 MPa eg 1 - 15 MPa the temperature of onset of gas hydrate formation depending on the pressure, and the presence of, and concentration of, salt in the water. As the temperature decreases and the pressure increases and the concentration of salt decreases the greater is the likelihood for hydrate formation to happen in the absence of the Additives and Formulations of the invention. Thus the conditions of use of the Formulations are ones such that in their absence a gas hydrate may form, or crystals of gas hydrate may grow. In the absence of the Formulations ice may also form in addition to the gas hydrate especially at temperatures of -5°C to 5°C. The pH of the water eg in the pipeline after addition of the Formulation is usually 3-9, especially 3.3-5 or 5-7.5.

In drilling operations the inhibitors may be added to the drilling muds in the mud tank at the wellhead.

The invention is illustrated in the following Examples

Examples

To assess the efficiency of hydrate inhibitors suitable for use in the method of the present invention, tests were carried out using the following procedure

cm³ with a thermostated cooling jacket, a sapphire window, an inlet

and outlet and a platinum resistance thermometer. The cell contained water which was stirred by a magnetic pellet. Temperature and pressure were monitored and the results provided on a computer data logger; gas hydrates were also detected visibly using a time lapse video recording system. Before each test the cell was cleaned
5 thoroughly by soaking successively in 10% aqueous hydrochloric acid for 1 hour, 10% aqueous sodium hydroxide solution for 1 hour and then double distilled water.

Into the cell was placed 200 cm³ of pre-chilled double distilled water with or without the chemical to be tested. A PTFE stirrer pellet was then placed in the cell and the pH of the solution measured with subsequent adjustment if desired by the
10 addition of small but concentrated amounts of hydrochloric acid or sodium hydroxide. After sealing the cell the water was then stirred at 500 rpm and allowed to cool to the operational temperature of 4°C. When this temperature was reached the stirrer was stopped and the video recorder started. A gas mixture of 2% propane and 98% methane (by moles) was then admitted to the cell until the pressure reached 70 bar (7
15 MPa) and the temperature, pressure and time were noted. The stirrer was restarted to run at 500 rpm and the time noted. Hydrates were observed to form in the vessel when the solution in the vessel turned opaque, coincident with which was a sharp temperature increase of about 0.2°C and a gradual pressure reduction. The time from first contact of water and gas to formation of hydrate was read from the logger.

20 The experimental conditions are very severe and accelerated test of gas hydrate formation and inhibition. The amounts of the Additive are expressed in ppm based on the volume of water. The inhibition time results given are an average of several results.

In the Examples, the following Additives were used

25 Additive (i)(a) was homopolymeric N-vinylomega caprolactam.

Additive (i)(b) was a copolymer with structural units from N-vinyl caprolactam and N-vinyl pyrrolidone in 75:25 molar ratio.

Additive (i)(c) was a copolymer with structural units from N-vinyl omega caprolactam and N-vinyl pyrrolidone in a 50:50 molar ratio

30 Additives (ii)(a)-(c) were water soluble polymers obtained as about 52% solutions in methanol from International Speciality Products of Wayne NJ, USA under the Trade Marks ACP 1177, 1160 and 1161 respectively, and with weight average molecular weights of about 75000, 128000 and 206000.

Additive (ii)(a) was Benzalkonium chloride, which was a mixture of
35 benzylalkyldimethyl ammonium chlorides from Fluka believed to have

8-18C alkyls

Additive (ii)(b) was a corrosion inhibitor, sold by BP Chemicals under the Trade Mark C 795, which was a mixture of phosphate ester salt, and an inorganic salt in water with butyl diglycol ether

5 Additive (ii)(c) was a corrosion inhibitor (sold under the Trade Mark "Champion" RU189 by Champion Technologies Inc., Texas, USA), which is believed to be a 1:1 mixture of quaternary ammonium salt and an aliphatic imidazoline

Additive (iii) was tetra-n-pentylammonium bromide

10 Additive (xiv) was an anti-foaming agent, which was a polydimethylsiloxane sold by Dow Corning under the Trade Mark AF1520

Examples 1 - 8

The formulations were made up and added to the water so it contained the Additives below in amounts (in ppm relating to total water present). The results (averaged over several repeat experiments) were as follows:

15

20

25

30

35

EXP.	Additive, Amount (ppm)					pH	Inhibition Time/Mins
	(i)	(ii)	(iii)	(xiv)	Total		
0	-	-	-	-	-	-	6
1	(a)2500	(a)1000	2500	-	6000	5.6	1650
2	(a)2500	(a)500	2500	40	5540	4.8	1990
3	(a)2500	(b)500	2500	40	5540	6.5	198
4	(a)2500	(c)400	2500	40	6040	6.4	367
5	(a)2500	(c)200	2500	40	5240	-	194
6	(a)2500		2500		5000	5.5	1120
7	(b)2500		2500		5000	-	508
8	(c)2500		2500		5000	5.1	152

The weights of Additive (i) are expressed as weights of polymer, not weights of polymer solution

Example 9

- 5 The process of Ex 1 was repeated at 5°C with a North Sea gas mixture comprising (on a dry basis by mol%) nitrogen 0.81%, carbon dioxide 3.36% methane 84.4%, ethane 6.79%, propane 2.54%, isobutane 0.43%, n butane 0.77%, iso pentane 0.245%, and n pentane 0.246% and the remainder higher hydrocarbons. In addition there was present in the cell crude oil from a gas field from where the gas mixture
- 10 came, in the cell there were equal weights of water and oil. The process was also repeated with no Additive. The time to hydrate formation was 0.5min for the latter and an average of 20hr 41mins (1241 min) when the Additives were present

15

20

Claims

- 1 A blend comprising an additive (i) and at least one of an additive (ii) a corrosion inhibitor and an additive (iii) a salt of formula $[R^1(R^2)XR^3]^+Y^- 1/v$, I wherein each of R^1 , R^2 and R^3 is bonded directly to X, each of R^1 and R^2 , which may be the same or different is an alkyl group of at least 4 carbons, X is S, NR^4 or
- 5 PR^4 , wherein each of R^3 and R^4 which may be the same or different represents hydrogen or an organic group, with the proviso that at least one of R^3 and R^4 is an organic group of at least 4 carbons, and Y is an anion of valency v, wherein v is an integer of 1-4, wherein additive (i) is a polymer of an ethylenically unsaturated N-heterocyclic carbonyl compound with 6-8 ring atoms in the heterocyclic ring
- 10 2 A blend according to claim 1 in which additive (i) is a polymer having structural units derived from a) said carbonyl compound and b) a different ethylenically unsaturated N-heterocyclic carbonyl compound with 5-7 ring atoms in the heterocyclic ring, the number of ring atoms in the heterocyclic ring in (a) and (b) differing by at least one
- 15 3 A blend according to claim 1 or 2 in which additive (i) is a homopolymeric N-vinyl-omega caprolactam
- 4 A blend according to claim 2 in which additive (i) is a copolymer of a) N-vinyl-omega caprolactam and b) N-vinyl pyrrolidone
- 5 A blend according to claim 2 or 4 in which the weight proportions of the
- 20 structural units from (a) to (b) is 100-40 0-60
- 6 A blend according to anyone of the preceding claims in which additive (ii) is
- a blend of a phosphate ester salt and an inorganic salt
- 25 7 A blend according to any one of the preceding claims in which additive (iii) is

a tetra-n-butyl, tetra-n-pentyl, tetra-iso-pentyl ammonium or phosphonium halide.

- 8 A blend according to claim 7 in which additive (iii) is tetra-n-pentyl ammonium bromide
- 9 A blend according to any one of the preceding claims which also comprises at least one of additive (ix) which is a water soluble polymer of a polar ethylenically unsaturated compound, additive (x) which is a hydrophilic colloid, additive (xii) which is an aliphatic (N-heterocyclic carbonyl) polymer with a hydrocarbon backbone, additive (xiii) which is a copolymer of a) at least one ethylenically unsaturated N-heterocyclic ring compound with at least one of b) a different ethylenically unsaturated N-heterocyclic ring compound and c) a polar ethylenically aliphatic unsaturated compound, different from said N-heterocyclic compounds, said copolymer (xiii) being different from additive (i), and additive (xiv) which is an anti-foaming agent
- 10 A blend according to anyone of the preceding claims in which additive (i) is water soluble
- 11 A blend according to anyone of the preceding claims in which the relative weight ratio of additive (i) : (ii) : (iii) is 25:0.5-20 : 3-50
- 12 A method of retarding or inhibiting hydrate formation which method comprises adding a blend as claimed in any one of the preceding claims to a medium susceptible to hydrate formation
- 13 A method according to claim 12 wherein the total additive concentration is 50-10,000 ppm relative to the total water in the medium
- 14 A method according to claim 12 or 13 wherein the medium is in the presence of water and a gas which comprises methane and at least one of 0.1 - 10 % C2 hydrocarbon and 0.1 - 10 % C3 hydrocarbon and 0.1 - 5 % carbon dioxide, all by weight
- 15 An oil-based drilling mud comprising a blend as claimed in any one of claims 1 to 11
- 16 Use of a blend as claimed in any one of claims 1 to 11 in the transportation of fluids comprising gas and water

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: Application No.

PCT/GB 96/00591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 E21B37/06 C10L3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 E21B C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,94 12761 (COLORADO SCHOOL OF MINES) 9 June 1994 cited in the application see claims 1,2,7-10,13-28 ---	1-4,12
A,P	WO,A,95 17579 (SHELL INT RESEARCH ;SHELL CANADA LTD (CA)) 29 June 1995 cited in the application see claims 1-4,14,17 ---	1,7,8, 12,16
A	WO,A,93 25798 (SHELL) 23 December 1993 see claims 1,2,5 see page 1, line 1 - line 9 see page 1, line 25 - line 27 see page 3, line 31 - page 4, line 21 -----	1,2,6, 12,14,16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

14 June 1996

26-06-1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5858 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: +31 (0) 340-2040 Fax: +31 (0) 340-2040
Fax: +31 (0) 340-3030

Authorized officer

De Herdt, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

Information on patent family members

PCT/GB 96/00591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9412761	09-06-94	US-A- 5432292	11-07-95
		US-A- 5420370	30-05-95
		AU-B- 5612194	22-06-94
		EP-A- 0668958	30-08-95
		NO-A- 951999	19-05-95
WO-A-9517579	29-06-95	US-A- 5460728	24-10-95
		AU-B- 1316895	10-07-95
WO-A-9325798	23-12-93	AU-B- 4325993	04-01-94

We claim:

THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT UNDER PCT ARTICLE 34:

AMENDED SHEETS (Pages 12 & 13)



ANT 3446.DT

We claim

1. The use of graft polymers as gas hydrate inhibitors.
- 5 2. The use as claimed in claim 1, wherein the graft polymers have a hydrophilic and/or hydrophobic base polymer.
- 10 3. The use as claimed in claim 2, wherein the hydrophilic base polymers are polyalkylene glycols, polyvinyl alcohols, polyvinylamides, polyvinylpyrrolidone, polyethers, polyesters, polyurethanes, polyacrylamide, polysaccharides, cellulose ethers, polyalkyleneimines, polycarboxylic acids, polyvinylsulfonic acids or polyvinylphosphonic acids or
15 copolymers of these.
- 20 4. The use as claimed in claim 2, wherein the hydrophobic base polymers are polyalkylene glycols, such as ethylene oxide-propylene oxide copolymers or ethylene oxide-propylene oxide block copolymers, polyethers, poly(meth)acrylates, polyolefins, polystyrene or styrene copolymers, polyvinyl acetate, polyvinyl ethers, polyvinyl formals, polyvinyl acetals, polyvinyl chloride or other halogenated polyvinyl compounds, polyacrylonitrile, polyamide, polyurethanes,
25 silicones, polycarbonate, polyterephthalate, cellulose, cellulose ethers or cellulose esters or polyoxymethylene or copolymers of these.
- 30 5. The use as claimed in claim 1, wherein the graft polymers contain grafted-on units of water-soluble and/or water-insoluble monomers.
- 35 6. The use as claimed in claim 5, wherein the units grafted on make up from 10 to 90% by weight of the graft polymer.
7. The use as claimed in claim 5, wherein the units grafted on comprise N-vinyl lactams, N-vinylamides, acrylates, acrylamides and/or vinyl esters.
- 40 8. The use as claimed in claim 7, wherein the units grafted on



13

9. A graft polymer composed of a hydrophilic base polymer having at least one heteroatom in the main chain and of N-vinyl lactams and also, if desired, of a grafted-on unit comprising another monomer as claimed in claim 7.

5

10. A graft polymer as claimed in claim 9, wherein the hydrophilic base polymer is a polyalkylene glycol, a polyalkyleneimine, a polyether or a polyurethane.

- 10 11. A graft polymer as claimed in claim 10, wherein the hydrophilic polymer is polyethylene glycol.

12. A graft polymer as claimed in claim 9, wherein the unit grafted on is N-vinylcaprolactam or else, if desired, a vinyl ester.

15

13. A process for preventing or reducing the formation of gas hydrates in liquid or gaseous systems, which comprises adding a graft polymer to the liquid or gaseous systems.

20

25

30

35

40

45



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/50535	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06564	International filing date (<i>day/month/year</i>) 11 July 2000 (11.07.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 28 July 1999 (28.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C10L 3 00, E21B 37/06		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand

by the applicant or agent

Signature and official address of the IPEA EP

Authorized officer

Signature

Signature



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06564

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-11, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages 1-13, filed with the letter of 10 September 2001 (10.09.2001)
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** The international application was not examined in the English language. The examination was carried out in the French language.



I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

The disclaimers added to Claims 9 and 10 are not deemed admissible in this case. Since, in connection with the same technical problem, namely gas hydrate inhibition, the prior art D1 and D2 already points to the use of grafted polymers with N-vinyl actams as the grafted unit, a person skilled in the art is already referred to the prior art concerned with such grafted polymers. Therefore, this prior art can no longer be considered a chance anticipation, which a person skilled in the art would not take into account. For this reason, the disclaimer cannot be added without infringing PCT Article 34(2)(b). It is therefore not taken into account in the remainder of the report. Claims 9 and 10 are treated as if the disclaimer had not been added.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/06564

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	4, 11	YES
	Claims	1-3, 5-10, 12-13	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-13	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

D1: WO-A-96/29501 (BP EXPLORATION OPERATING; DUNCUM SIMON NEIL (GB); EDWARDS ANTONY R) 26 September 1996 (1996-09-26)

D2: US-A-5 432 292 (SLOAN JR EARLE D) 11 July 1995 (1995-07-11), mentioned in the application

D3: EP-A-0 223 115

D4: US-A-4 281 081.

2. The subject matter of Claims 1-3, 5-10 and 12-13 is not novel (PCT Article 33(2)) over the aforementioned prior art D1 and D2.

The subject matter of Claims 1-3, 5-8 and 13 is not novel over D1. D1 discloses a method for gas hydrate inhibition in the transport of natural gas and crude

oil. The method comprises the step of adding a gas hydrate inhibitor to a gas stream. The gas hydrate inhibitor is a polymer of vinyl pyrrolidone. Since polyvinyl pyrrolidone is a known gas hydrate inhibitor, the subject matter of Claims 1-3, 5-8 and 13 is not novel over D1.



and 12 is not novel either over D1 (see D1: page 1, line 1 - page 2, line 6, page 3, lines 6-25, **in particular page 3, lines 13-14**).

The subject matter of Claims 1-2, 5, 7 and 13 is not novel over D2. As additives for gas hydrate inhibition, D2 discloses grafted polymers made of three components, namely a monomer with a 5-member cyclic group, a monomer with a 7-member cyclic group and one with a non-cyclic group, wherein the cyclic groups comprise an internal amide or an internal ester. A preferred additive is produced from N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam and dimethyl ethyl amino methacrylate (see D2: column 1, lines 19-21, column 6, line 43 - column 7, line 39, **in particular column 6, lines 58-63 and column 7, lines 21-23**).

3. It is accepted that the subject matter of Claims 9-10 and 12 is novel over D3 and D4, since these documents do not disclose hydrophilic polymer backbones.
4. At present, it is not apparent where the inventive step of Claims 4 and 11 might lie.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 31 OCT 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050535	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06564	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C10L3/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:



Europäisches Patentamt
Postfach 1201
D-83446 München
Tel. +49 89 2399-4465
Fax +49 89 2399-4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Dr. rer. oec. A.

Tel. Nr. +49 89 2399 8349





I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-11 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-13 eingegangen am 11/09/2001 mit Schreiben vom 10/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06564

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	4,11
	Nein: Ansprüche	1-3,5-10,12-13
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-13
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt



- I. Der in die Ansprüche 9 und 10 eingefügte Disclaimer wird in diesem Fall nicht als zulässig angesehen. Da bereits der Stand der Technik D1 und D2 im Zusammenhang mit der gleichen technischen Aufgabe, nämlich der Inhibierung von Gashydraten, auf die Verwendung von Pfropfpolymerisaten mit N-Vinylactamen als aufgepfropfte Einheit hinweist, wird der Fachmann auf den Stand der Technik, der sich mit derartigen Pfropfpolymerisaten beschäftigt, hingewiesen. Damit kann dieser Stand der Technik nicht mehr als zufällige Vorwegnahme angesehen werden, die der Fachmann nicht in Betracht ziehen würde. Aus diesem Grund kann der Disclaimer nicht ohne Verstoß gegen Artikel 34(2)b PCT eingefügt werden. Er wird daher im weiteren Bericht keine Berücksichtigung finden. Die Ansprüche 9 und 10 werden behandelt, als wenn der Disclaimer nicht eingefügt worden wäre.

V.

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: WO 96 29501 A (BP EXPLORATION OPERATING ;DUNCUM SIMON NEIL (GB); EDWARDS ANTONY R) 26. September 1996 (1996-09-26)

D2: US-A-5 432 292 (SLOAN JR EARLE D) 11. Juli 1995 (1995-07-11) in der Anmeldung erwähnt

D3: EP 0223115 A

D4: US 4281081 A

2. Der Gegenstand der Ansprüche 1-3, 5-10 und 12-13 ist nicht neu (Artikel 33(2) PCT) gegenüber dem obengenannten Stand der Technik D1-D2.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-3, 5-8 und 13 ist nicht neu gegenüber D1. D1 offenbart ein Verfahren zur Inhibierung von Gashydraten in der Erdgas- und Erdölförderung. Dabei wird eine Mischung aus verschiedenen Komponenten

... auch ein hydrophiles Polymergrundgerüst darstellt (vgl. Anspruch 3 dieser Anmeldung), ist auch der Gegenstand der Ansprüche 9 und 12 nicht neu



gegenüber D1. (Siehe D1: Seite 1, Zeile 1- Seite 2, Zeile 6, Seite 3, Zeilen 6-25, **insbesondere Seite 3, Zeilen 13-14**)

Der Gegenstand der Ansprüche 1-2,5,7 und 13 ist nicht neu gegenüber D2. D2 offenbart als Additive für die Inhibierung von Gashydrat Pfropfpolymerisate aus drei Komponenten, nämlich einem Monomer mit 5-gliedriger zyklischer Gruppe, einem Monomer mit 7-gliedriger zyklischer Gruppe und einem mit einer nichtzyklischen Gruppe, als Gashydratinhibitoren, wobei die zyklischen Gruppen ein internes Amid oder einen internen Ester umfassen. Ein bevorzugtes Additiv wird hergestellt aus N-vinylpyrrolidon, N-vinylcaprolactam und Dimethylethylaminomethacrylat. (Siehe D2: Spalte 1, Zeilen 19-21, Spalte 6, Zeile 43- Spalte 7, Zeile 39, **insbesondere Spalte 6, Zeilen 58-63 und Spalte 7, Zeilen 21-23**)

3. Es wird akzeptiert, dass der Gegenstand der Ansprüche 9-10 und 12 neu ist gegenüber D3 und D4, da diese keine hydrophilen Polymergrundgerüste offenbaren.
4. Gegenwärtig ist nicht erkennbar, worin eine erfinderische Tätigkeit der Ansprüche 4 und 11 liegen könnte.



Patentansprüche

1. Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfpolymerisate ein hydrophiles und/oder hydrophobes Polymergrundgerüst aufweisen.
- 10 3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophiles Polymergrundgerüst Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylamide, Polyvinylpyrrolidon, Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyacrylamid, Polysaccharide, Celluloseether, Polyalkylenimine, Polycarbonsäuren, Poly-
15 vinylsulfonsäuren oder Polyvinylphosphonsäuren oder Copolymerisate davon eingesetzt werden.
4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
20 als hydrophobe Polymergrundgerüste Polyalkylenglykole, wie Ethylenoxid/Propylenoxid-Co- oder Blockcopolymere, Polyether, Poly(meth)acrylsäureester, Polyolefine, Polystyrol oder Styrolcopolymere, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylformale, Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid oder andere halogenierte Polyvinylverbindungen, Polyacrylnitril, Poly-
25 amid, Polyurethane, Silicone, Polycarbonat, Polyterephthalat, Cellulose, Celluloseether oder Celluloseester oder Polyoxymethylen oder Copolymerisate davon eingesetzt werden.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
30 Pfropfpolymerisate als aufgepfropfte Einheiten wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Monomere enthalten.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
35 die aufgepfropften Einheiten 10 bis 90 Gew.-% des Pfropfpolymerisats ausmachen.
7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als
40 aufgepfropfte Einheiten N-Vinyllactame, N-Vinylamide, Acryl-ester, Acrylamide und/oder Vinylester eingesetzt werden.
8. Pfropfpolymerisate, bestehend aus einem hydrophilen Polymer-
45 grundgerüst mit mindestens einem Heteroatom in der Hauptkette und N-Vinyllactamen sowie gegebenenfalls einem weiteren



13

Monomer gemäß Anspruch 7 als aufgepfropfte Einheit, wobei Polyphenylenether als Polymergrundgerüst ausgeschlossen ist.

- 5 10. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymergrundgerüst ein Polyalkylenglykol, ein Polyalkylenimin, ein Polyether oder ein Polyurethan ist, wobei Polyphenylenether als Polymergrundgerüst ausgeschlossen ist.
- 10 11. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymergerüst Polyethylenglykol ist.
- 15 12. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropfte Einheit N-Vinylcaprolactam sowie gegebenenfalls ein Vinylester ist.
- 20 13. Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in flüssigen oder gasförmigen Systemen, dadurch gekennzeichnet, daß den flüssigen oder gasförmigen Systemen ein Pfropfpolymer zugesetzt wird.

25

30

35

40

45



.

.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/50535	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 06564	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/07/2000
	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28/07/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- Die folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen (Art. 17):



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat

weil diese Abbildung die Erfindung besser verdeutlicht



keine der Abb.



2

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06564

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10L3/00 E21B37/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C10L E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 432 292 A (SLOAN JR EARLE D) 11. Juli 1995 (1995-07-11) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,7,20,22,26 Spalte 6, Zeile 58 - Zeile 63 Spalte 7, Zeile 21 - Zeile 23 ---	1-5,7-9, 12,13
X	WO 96 29501 A (BP EXPLORATION OPERATING ;DUNCUM SIMON NEIL (GB); EDWARDS ANTONY R) 26. September 1996 (1996-09-26) Ansprüche 1-4,12 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 32 -----	1-9,12, 13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, z.B. Vortrag, Demonstration, etc., bezieht

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und eine Kombination davon ein Patentanspruch abdeckt

10. November 2000

17/11/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.O. Box 1818, Patentlaan 2
NL-2001 CA, Rotterdam, The Netherlands
Tel. +31 (0) 10 40 41 000
Fax +31 (0) 10 40 41 001

Bevollmächtigter Bediensteter

Dr. Herdt



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06564

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5432292	A	11-07-1995	US 5420370 A	30-05-1995
			AU 675999 B	27-02-1997
			AU 5612194 A	22-06-1994
			BR 9307489 A	24-08-1999
			CA 2149863 A	09-06-1994
			DE 69317575 D	23-04-1998
			EP 0668958 A	30-08-1995
			NO 951999 A	19-05-1995
			WO 9412761 A	09-06-1994
			US 5880319 A	09-03-1999
			US 5639925 A	17-06-1997
<hr/>				
WO 9629501	A	26-09-1996	AU 709772 B	09-09-1999
			AU 5009996 A	08-10-1996
			EP 0815348 A	07-01-1998
			GB 2313841 A	10-12-1997
			NO 974364 A	17-11-1997
<hr/>				



2000

Pfropfpolymerisate als Gashydratinhibitoren

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.

Es ist bekannt, daß sich in Medien, die Gasmoleküle wie CO₂ oder Kohlenwasserstoffe, z.B. C₁-C₄-Alkane, und Wasser enthalten, unter bestimmten Bedingungen Gashydrate, auch als Clathrathydrate bezeichnet, bilden können. Diese Gashydrate bestehen aus den genannten Gasmolekülen, die von einem "Käfig" aus Wassermolekülen umgeben sind. Solche Gashydrate treten auch in Wasser-enthalten-

10 den Erdöl- oder Erdgasgemischen auf und können so z.B. beim Transport zu Verstopfung der Pipelines führen.

Um dies zu verhindern, werden den Erdöl- oder Erdgasmischungen Gashydratinhibitoren zugesetzt.

20

Aus der WO 96/41784 und WO 96/41785 sind Gashydratinhibitoren bekannt, die aus einem Copolymer des N-methyl-N-vinylacetamids (VIMA) bestehen.

25 Aus der US 5 420 370, US 5 432 292, WO 94/12 761 und der WO 95/32 356 sind polymere Additive zur Verhinderung von Clathrathydraten in flüssigen Systemen bekannt, die ein Comonomer mit einem Lactamring im Polymer aufweisen.

30 Insbesondere Polyvinylcaprolactam, aber auch Copolymere des Polyvinylcaprolactams mit z.B. Vinylpyrrolidon besitzen in wäßriger Lösung einen Trübungspunkt, d.h. eine bestimmte Temperatur, bei der das Polymer ausfällt (inverse Löslichkeit). Für reines Polyvinylcaprolactam beträgt diese Temperatur ca. 30 bis 35°C. Eine

35 solche geringe Trübungstemperatur ist bei der Anwendung als Gashydratinhibitor unter Umständen von Nachteil, da das Polymer in der zu fördernden Gas/Öl/Wasser-Phase ausfallen kann, wenn diese Phase (das heißt auch das Wasser dieser Phase) eine erhöhte Temperatur besitzt, was in der Praxis durchaus vorkommen kann.

40 Vielfach werden deshalb Copolymerisate des Vinylcaprolactams

mit anderen Monomeren, die ionische Gruppen wie Carboxylgruppen, Sulfonatgruppen oder (quarternisierte) Ammoniumgruppen tragen, verwendet (WO 96/38492).

45

Aus der WO 96/38492 sind Gashydratinhibitoren bekannt, die ein Polymer enthalten, das einen 3- bis 15-gliedrigen Ring aufweist, der über ein bestimmtes Verbindungsglied (spacer) an das Polymergerüst gebunden ist.

5

Pfropfpolymeren an sich sind aus dem Stand der Technik bekannt. So beschreiben die deutschen Patentschriften DBP 1077430, 1081229, 1084917 und 1094457 Verfahren zur Herstellung verschiedener

- 10 Pfropfpolymerisate wie zum Beispiel Pfropfpolymerisate von Polyvinylestern oder modifizierte Polyvinylalkohole. Die EP 285 038 offenbart die Verwendung von Pfropfpolymerisaten auf Basis von Polyalkylenoxiden als Vergrauungsinhibitoren. Die EP 44 995 offenbart Pfropfpolymeren des PVA.

- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polymere für die Verwendung als Gashydratinhibitoren zur Verfügung zu stellen, die mit hoher Wirtschaftlichkeit herstellbar und variabel auf verschiedene technische Anforderungen einstellbar sind. Dazu müssen die Polymere so aufgebaut sein, daß sie mit unterschiedlichen
- 20 Grenzflächen oder Oberflächen, insbesondere in komplexen Gas-Wasser-Gemischen, bei unterschiedlichen Temperaturen so wechselwirken, daß sich keine Gashydrate bilden, wobei zum Aufbau der Polymeren auch leicht verfügbare Monomere eingesetzt werden können.

25

Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.

- Das Konzept, Pfropfpolymeren als Gashydratinhibitoren einzusetzen,
- 30 ermöglicht maßgeschneidert einzelne Polymerkomponenten wie das Polymergrundgerüst (auch "Pfropfgrundlage" genannt) und die aufzupfropfenden Monomere auch bezüglich ihrer räumlichen Anordnung optimal aufeinander abzustellen.

- 35 Die Pfropfpolymerisate können als Ganzes wasserlöslich sein oder nur wasserdispergierbar. Sofern mit den üblichen Techniken eine Dispersion der Polymere in Wasser erzeugt werden kann, können die eingesetzten Pfropfpolymerisate für sich auch wasserunlöslich sein, wasserlösliche Pfropfpolymerisate sind jedoch bevorzugt.
- 40 Die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate können auch als sogenannte "Kammpolymeren" vorliegen.

- Die Pfropfpolymerisate können als Grundgerüst sowohl ein hydrophiles als auch ein hydrophobes Polymer aufweisen, wobei hydro-
- 45 phile Polymere als Grundgerüst bevorzugt sind. Es sind auch Polymere mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil möglich. Als aufgepfropfte Einheiten kommt eine Vielzahl von Monomeren in

Betracht. Gerade diese Variabilität des Systems macht einen Vorteil der vorliegenden Erfindung aus.

So können die Pfropfpolymerisate mit einer Reihe von Lösungs-
5 mitteln in Gemischen zur Gashydratinhibierung eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel für die Gashydratinhibitoren können Alkohole, z.B. Methanol, Isopropanol oder Butylglykol, aber auch Ether, insbesondere teilveretherte Glykole, verwendet werden, wobei bei einigen Lösungsmitteln synergistische Effekte möglich sind (siehe auch WO 98/19980). Aus Gründen der Handhabung, z.B. wegen Sicherheitsrisiken, und aus toxikologischen Gründen werden Lösungsmittel mit einem hohen Flammpunkt und geringer Wassergefährdungsklasse, wie z.B. Wasser oder Ethylenglykol, bevorzugt.

15 Die mögliche Verwendung von Wasser ist als besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung der Pfropfpolymeren anzusehen.

Aber auch Ethylenglykol kommt in Frage, das als chemisch enger
20 Verwandter einiger bevorzugter Pfropfpolymerisate anzusehen
 ist. Als nachträglich (aus Gründen der Viskosität) zugegebenes
 Lösungsmittel kommen aber auch niedermolekulare Polyalkylen-
 glykole, insbesondere Polyethylenglykol in Frage. Deren Vorteil
 liegt darin, daß sie einen hohen Flammpunkt (ca. 111°C bei
25 Ethylenglykol), aber auch eine gute Aquatox aufweisen.

Selbst als Lösemittel für einen gegebenenfalls verwendeten organischen Starter (organisches Peroxid) bei der Herstellung der Pfropfpolymere und für bei Raumtemperatur nicht flüssiges Monomer wie Vinylcaprolactam kann ein (niedermolekulares, flüssiges) Polyalkylenglykol, vorzugsweise Polyethylenglykol, verwendet werden.

Eine Möglichkeit, die Löslichkeit oder zumindest Dispergierbarkeit der Pflropfpolymeren in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln zu erreichen, ist der Einsatz eines hydrophilen Grundgerüsts für das Pflropfpolymer. Als derartiges Grundgerüst kommen in Frage Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylamide, Polyvinylpyrrolidon, Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyacrylamid, Polysaccharide wie z.B. Stärke, Alginate, Pectine, Mannane, Chondroitinsulfat, Hyaluronsäure, Celluloseether wie z.B. Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Polyvinylsulfonsäuren oder Polyvinylphosphonsäuren oder Copolymere davon. Bevorzugt sind Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole, Polyethylenimine, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylamin.

Als hydrophobe Polymergrundgerüste kommen in Frage: Polyalkylen-
glykole, wie Ethylenoxid/Propylenoxid-Co- oder Blockcopolymere,
Polyether, Poly(meth)acrylsäureester, Polyolefine wie z.B. Poly-
ethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutadien, Polyisopren,
5 Polystyrol und Styrolcopolymere, Polyvinylacetat, Polyvinylether,
Polyvinylformale, Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid oder andere
halogenierte Polyvinylverbindungen wie z.B. Polyvinylidenchlorid,
Polychloropren, Polytrifluorchlorethylen, Polytetrafluorethylen,
Polyacrylnitril, Polyamid, Polyurethane, Silicone, Polycarbonat,
10 Polyterephthalat, Cellulose oder Celluloseester oder Polyoxy-
methylen oder Copolymere davon.

Bestimmte Polymere können je nach Zusammensetzung sowohl hydro-
philen als auch hydrophoben Charakter haben. Es ist dem Fachmann
15 geläufig, wie er die Zusammensetzung wählen muß, um dies jeweils
zu erreichen.

Als aufpfropfbare Einheiten kommen Monomere in Frage, die an sich
entweder wasserlöslich oder wasserunlöslich sind. Bevorzugt als
20 Monomere sind N-Vinyllactame, N-Vinylamide, insbesondere N-Vinyl-
N-methylacetamid, Acrylester, Acrylamide und/oder Vinylester,
wobei N-Vinyllactame, insbesondere N-Vinylcaprolactam, besonders
bevorzugt sind.

25 Die aufgepfropften Einheiten machen in der Regel 10 bis
90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt
40 bis 60 Gew.-% des Pfcopolymeren aus.

Besonders vorteilhaft lassen sich Pfcopolymerisate einsetzen,
30 die ein hydrophiles Polymergrundgerüst und N-Vinyllactame als
aufgepfropfte Einheit aufweisen.

Die Erfindung betrifft daher auch Pfcopolymerisate mit hydro-
philen Polymeren mit mindestens einem Heteroatom in der Haupt-
35 kette als Grundgerüst und als aufgepfropfte Einheit N-Vinylcapro-
lactam sowie gegebenenfalls ein weiteres oben genanntes Monomer.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Pfcopolymerisate mit einem Poly-
alkylenglykol, einem Polyalkylenimin, einem Polyether oder einem
40 Polyurethan als Grundgerüst. Besonders bevorzugt ist Polyethylen-
glykol als Polymergrundgerüst und N-Vinylcaprolactam oder
N-Vinylcaprolactam/Vinylacetat als aufgepfropftes Monomer.

Die erfindungsgemäß verwendeten Pfcopolymerisate lassen sich in
45 an sich bekannter Weise herstellen, wie z.B. in den DE 1 077 430
oder 1 084 917 beschrieben.

Gemäß diesen Druckschriften wird zunächst (in der Regel) eine Mischung aus Monomer (Vinylacetat)/Polyalkylenglykol/Initiator hergestellt, was jedoch prinzipielle Sicherheitsfragen aufwirft. Dann wird ein Teil der Mischung anpolymerisiert, der Rest wird
5 über einen Zulauf zugegeben und - gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmittel - fertigpolymerisiert.

Auch das in der EP 0 219 048 beschriebene Verfahren (Seite 2, Zeilen 49 ff.) kann eingesetzt werden, wobei z.B. Polyalkylenoxid
10 vorgelegt wird und Monomer (Vinylacetat) und Starter auf einmal, absatzweise oder kontinuierlich zugefügt werden. Auch das zur Herstellung der Pfropfpolymerisate in der EP 0 285 038 (Polyalkylenoxid, Vinylpyrrolidon, Vinylester) beschriebene Verfahren ist zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate
15 geeignet.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate so hergestellt, daß die Gesamtmenge oder die überwiegende Menge an Grundpolymer, z.B. Polyethylenglykol mit
20 einem Molekulargewicht von typisch 200 bis 40000, bevorzugt 600 bis 10000, besonders bevorzugt 1500 bis 6000 g/mol, in einen gerührten Reaktor vorgelegt und, gegebenenfalls bis zur Verflüssigung, aufgeheizt wird.

Dann wird das Monomer, z.B. Vinylcaprolactam - gegebenenfalls
25 in einer Abmischung mit einem Lösungsmittel, z.B. Ethylenglykol, - und ein peroxidischer Starter (z.B. tertiär-Butylperoxi-2-ethylhexanoat) - gegebenenfalls in einer Abmischung mit einem Lösungsmittel, z.B. Methanol - in getrennten Zuläufen bei einer Temperatur der Vorlage von z.B. 80°C über mehrere Stunden zu-
30 dosiert. Sollte die Viskosität im Verlauf der Reaktion zu hoch werden, kann eine entsprechende Menge eines Lösungsmittels, bevorzugt Wasser oder Ethylenglykol, zugegeben werden. Die Zugabe kann entweder bereits vor oder zu Beginn der Pfropfreaktion erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem möglichst späten Zeitpunkt
35 während der Pfropfreaktion, am besten erst nach Abschluß der Pfropfreaktion. Die zudosierte Menge an Lösungsmittel sollte möglichst gering gehalten werden.

Nach Abschluß der Reaktion kann nachpolymerisiert werden, z.B.
40 durch Zugabe eines weiteren Initiators, gegebenenfalls auch unter

verdünnt werden; vorzugsweise empfiehlt sich eine Verdünnung mit Wasser oder Ethylenglykol oder einer Mischung aus beiden.

Der Umsatz der Pfropfreaktion läßt sich in vielen Fällen am besten indirekt dadurch bestimmen, daß die Trübungstemperatur des Pfropfpolymerisats im Vergleich zu einem nicht nichtgepfropften Polymerisat bestimmt wird. Üblicherweise wird hierzu das Polymerisat getrocknet und aus dem trockenen Polymerisat z.B. eine wäßrige Lösung hergestellt, deren Eintrübung bzw. Ausfallen des Polymerisats als Funktion der Temperatur in einfacher Weise bestimmt werden kann.

10 Der Trübungspunkt kann gemäß der DIN 53 917 bestimmt werden.

Die Pfropfpolymerisate können zur Verwendung als Gashydratinhibitoren auch mit anderen geeigneten Mitteln in Kombination eingesetzt werden.

15

Diese anderen Mittel können andere Polymere wie Hydroxyalkylcellulosen, Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylcaprolactam, aber auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Ethylenglykol oder wasserlösliche Salze, bevorzugt in einer Menge von 1 bis

20 3,5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des gesamten flüssigen Systems, sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in flüssigen oder

25 gasförmigen Systemen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß den flüssigen Systemen ein Pfropfpolymer zugegeben wird.

Die K-Werte der erfindungsgemäß eingesetzten Pfropfpolymeren (bestimmt nach Fikentscher, Cellulose Chemie, 13, 58-64, 71-74, 1932; 1%ige wässrige Lösung, 20°C, $K = k \cdot 10^3$) betragen 10 bis 120, bevorzugt 15 bis 90, insbesondere 20 bis 60. Die Molekulargewichte der Pfropfpolymeren (M_w) betragen 2000 bis zu 1 000 000, bevorzugt 5000 bis 300 000, besonders bevorzugt 10 000 bis 100 000.

35

Die erfindungsgemäß als Gashydratinhibitoren verwendbaren Pfropfpolymerisate sind sowohl in rein wäßriger Lösung als auch in Lösungsmittelgemischen, z.B. Wasser/Alkohol, insbesondere Ethylenglykol, einsetzbar. Nach Abtrennung des Lösungsmittels und

40 gegebenenfalls Trocknung sind die Polymeren auch in Pulverform einsetzbar. Wenn die Pfropfpolymeren einen hydrophilen Charakter aufweisen, sind derartige Pulver für den erfindungsgemäßen Zweck an der Stelle ihres Einsatzes in den Wasser enthaltenden Medien, die zur Gashydratbildung neigen, gut redispergierbar bzw. gut
45 wieder auflösbar.

Die Polymere werden den flüssigen Systemen, d.h. den Erdöl- oder Erdgasgemischen in den üblichen Mengen zugesetzt, die der Fachmann den jeweiligen Gegebenheiten anpaßt.

5 Beispiele

Beispiel 1

		g	Gew.-%	
10	Vorlage	Pluriol E 6000	300	50
	Zulauf 1	Vinylcaprolactam	150	25
		Vinylacetat	150	25
	Zulauf 2	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	4	=1,3 %
		Methanol	30	bezogen auf Monomere
15	Zulauf 3	VE-Wasser	900	

Pluriol E 6000: Polyethylenglykol mit MG 6000

- 20 Die Vorlage wurde in einer 2-l-HWS-Rührapparatur unter leichtem Stickstoffstrom bei 150 upm gerührt und auf 100°C Außentemperatur aufgeheizt.

Nachdem das Polyethylenglycol mit Molekulargewicht 6000

- 25 (Pluriol E 6000, BASF AG) in der Vorlage vollständig geschmolzen ist, wurde 10 % vom Zulauf 2 zur Vorlage zugegeben und 5 min gerührt. Danach wurden die Zuläufe 1 und 2 in jeweils 5 h zugetropft. Nach dem Ende der Zuläufe wurde 3 h nachpolymerisiert. Danach wurde der Zulauf 3 in 30 min. zugegeben und
- 30 dann abgekühlt.

Feststoffgehalt Gew.-%: 38,1

K-Wert: 21,6 (gemessen 1 %ig in Ethanol)

35 Beispiel 2

Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 100°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

40

45

Beispiel 3

		g	Gew.-%	
5	Vorlage	PTHF 1000 *	180	30
		Teilmenge Zulauf 2	7	
	Zulauf 1	Vinylacetat	60	10
		Vinylpyrrolidon	315	52,5
	Zulauf 2	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	4,5	=1,1 %
		Methanol	45	bezogen auf Monomere
10	Zulauf 3	Vinylpyrrolidon	45	7,5
	Zulauf 4	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	1,3	=0,3 %
		Methanol	13	bezogen auf Monomere
	Zulauf 5	VE-Wasser	880	

15 * Polytetrahydrofuran mit MG 1000 (hydrophob)

Der Versuch wurde in einem gerührten 6-l-Juvo-Kessel durchgeführt. Der Kessel wurde 3 mal mit 10 bar Stickstoff abgedrückt. Die Vorlage wird mit der Teilmenge Zulauf 2 auf ca. 95°C Innentemperatur aufgeheizt. Bei 95°C wurden die Zulaufe 1 und 2 gestartet. Der Zulauf 1 wurde in 6 h, der Zulauf 2 in 8 h zudosiert. Nach Ende des Zulaufs 1 wurde der Zulauf 3 in 1,5 h zudosiert. Nach Ende des Zulaufs 2 wurde 1 h nachpolymerisiert. Der Zulauf 4 wurde in 2 h bei (weiterhin) 95°C zudosiert. Nach Ende des Zulaufs 4 wurde noch 3 h bei 95°C nachpolymerisiert. Danach wurde der Zulauf 5 in 30 min. zugeben und dann abgekühlt.

Beispiel 4

30 Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 90°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

Beispiel 5

35 Herstellung analog Beispiel 1 (im Gegensatz zu Beispiel 1 braucht PTHF 250 (Polytetrahydrofuran mit MG 250, hydrophil) - eine klare Lösung - nicht mehr aufgeschmolzen werden). Versuch bei 100°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

40

45

Beispiel 6

Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 80°C Außentemperatur.
Vgl. Tabelle 1.

5

Da der Versuch nach Ende der Zulaufe 1 und 2 sehr viskos wurde, wurde eine Teilmenge des Zulaufs 3 (300 g Wasser) bereits während der Nachpolymerisation zugegeben. Die Restmenge Wasser wurde vor dem Abkühlen zugegeben.

10

Tabelle 1

Zusammensetzung der Beispielversuche

15

Bsp.	Initiator		PG**		VCap	VAc	VP	K-Wert ***	FG
	Typ	G.-%*		G.-%	G.-%	G.-%	G.-%		G.-%
20	1	tBPEHA	1,3	Pluriol E 6000	50	25	25	21,6	38,1
	2	tBPEHA	1,6	Pluriol E 6000	60	40		22,8	40,1
	3	tBPEHA	1,4	PTHF 1000	30		10	22,9	38,5
25	4	tBPPiv	1,3	Pluriol E 6000	50	40	10	23,9	39,3
	5	tBPEHA	1,2	PTHF 250	35	30	35	22,5	40,1
	6	tBPPiv	1,4	Pluriol E 6000	50	30	20	26,4	40,4
30									

- * bezogen auf Monomer
 ** PG = Pfropfgrundlage
 *** 1%ig in Ethanol

35 G.-% Gewichts-%

tBPEHA tertiär-Butylperoxi-2-ethylhexanoat
 tBPPiv tertiär-Butylperoxipivalat
 PTHF (250) Polytetrahydrofuran (Molgewicht)

40 VCap Vinylcaprolactam

FG Feststoffgehalt

45

Tabelle 2

Einfriertemperatur-Ergebnisse (Ballstop-Methode) und Trübungspunkte (0,5 Gew.-% Polymer in Wasser)

5	Beispiel	Ball-stop °C	Trübungs- punkt °C	Bemerkungen
	Vergleich 1	4,0	---	Nullwert Ballstop (ohne Polymer)
	Vergleich 2	0,5	32	Vinylcaprolactam-Homopolymer (K-Wert 20)
10	Vergleich 3	3,0	> 100	Vinylpyrrolidon-Homopolymer (K-Wert 20)
	1	2,0	80	
	2	1,5	90	Bei 50°C minimale Trübung (verschwindet wieder)
15	3	2,5	90	Geringfügig getrübt
	4	1,5	90	Bei 40°C minimale Trübung (verschwindet wieder)
	5	1,0	75	
20	6	1,5	65	

Die "Einfrier-Temperatur" wurde nach der "Ball-Stop-Methode" analog der in Beispiel 1 der WO95/32356 beschriebenen Testmethode gemessen.

25

Diese Methode bezieht sich auf zu prüfende Einfrierpunkte von Wasser/THF-Gemischen durch Zusatz verschiedener Polymere (Nachweis der Hydratbildung), die 0,5%ig in einem Wasser/THF(81/19 Gew.-%)-Gemisch eingefroren werden.

30

Zur Ermittlung des Einfrierpunktes verschiedener Polymere/(Wasser/THF)-Gemische sind folgende Gerätschaften, sowie Reagenzien nötig:

- 35 - Wasser/THF-Gemisch (81/19 Gew.-%)
- Julabo F 18 Temperierbad mit Kältemischung Wasser/Ethylen-glykol (5/1)
- Multifix-Constant-Rührer
- Halterung für Reagenzgläser (5 ml)
- 40 - Edelstahlkugeln zur besseren Durchmischung im Reagenzglas

Es wird eine 0,5%ige Lösung des zu untersuchenden Polymers in Wasser/THF (81/19) hergestellt. Das Reagenzglas wird zu 2/3 gefüllt, mit einem Edelstahlkugeln versehen, verschlossen und

45 in der Reagenzglashalterung befestigt. Die Messung wird bei 4°C Badtemperatur und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 20 upm gestartet und stündlich die Temperatur um 0,5°C erniedrigt bis die

Probe eingefroren ist bzw. sich die Stahlkugel im Reagenzglas nicht mehr bewegt oder die Temperatur von 0°C erreicht ist. Parallel zu jeder Messung läuft eine Blindprobe.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfpolymerisate ein hydrophiles und/oder hydrophobes Polymergrundgerüst aufweisen.
- 10 3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophiles Polymergrundgerüst Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylamide, Polyvinylpyrrolidon, Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyacrylamid, Polysaccharide, Celluloseether, Polyalkylenimine, Polycarbonsäuren, Polyvinylsulfonsäuren oder Polyvinylphosphonsäuren oder Copolymerisate davon eingesetzt werden.
15
4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophobe Polymergrundgerüste Polyalkylenglykole, wie
20 Ethylenoxid/Propylenoxid-Co- oder Blockcopolymere, Polyether, Poly(meth)acrylsäureester, Polyolefine, Polystyrol oder Styrolcopolymere, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylformale, Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid oder andere halogenierte Polyvinylverbindungen, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyurethane, Silicone, Polycarbonat, Polyterephthalat,
25 Cellulose, Celluloseether oder Celluloseester oder Polyoxymethylen oder Copolymerisate davon eingesetzt werden.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
30 Pfropfpolymerisate als aufgepfropfte Einheiten wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Monomere enthalten.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropften Einheiten 10 bis 90 Gew.-% des Pfropfpolymerisats ausmachen.
35
7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als aufgepfropfte Einheiten N-Vinyllactame, N-Vinylamide, Acryl-
40 ester, Acrylamide und/oder Vinylester eingesetzt werden.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als aufgepfropfte Einheit N-Vinylcaprolactam eingesetzt wird.

9. Pfropfpolymerisate, bestehend aus einem hydrophilen Polymergrundgerüst mit mindestens einem Heteroatom in der Hauptkette und N-Vinyllactamen sowie gegebenenfalls einem weiteren Monomer gemäß Anspruch 7 als aufgepfropfte Einheit.

5

10. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymergrundgerüst ein Polyalkylenglykol, ein Polyalkylenimin, ein Polyether oder ein Polyurethan ist.

- 10 11. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymergerüst Polyethylenglykol ist.

12. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropfte Einheit N-Vinylcaprolactam sowie
15 gegebenenfalls ein Vinylester ist.

13. Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in flüssigen oder gasförmigen Systemen, dadurch gekennzeichnet, daß den flüssigen oder gasförmigen Systemen
20 ein Pfropfpolymer zugesetzt wird.

25

30

35

40

45

